AN: PAT 2003-450932 TI: Protective layer for protecting a component against corrosion/oxidation at high temperatures comprises rhenium, chromium, aluminum, yttrium, scandium or a rare earth element, ruthenium, cobalt and/or nickel, and impurities PN: EP1306454-A1 PD. 02.05.2003 AB: NOVELTY - Protective layer for protecting a component against corrosion and oxidation at high temperatures comprises 0.5-2 wt.% rhenium, 15-21 wt.% chromium, 9-11.5 wt.% aluminum, 0.05-0.7 wt.% yttrium and/or at least one equivalent metal from the group containing scandium and the rare earth elements, 0-1wt.% ruthenium, and cobalt and/or nickel, and process-induced impurities. DETAILED DESCRIPTION - Preferred Features: The protective layer comprises 1.5 wt.% rhenium, 17 wt.% chromium, 10 wt.% aluminum, 0.3 wt.% yttrium and/or an equivalent metal from the group containing scandium and the rare earth elements. The content can vary in the usual way during industrial production. The protective layer contains so little chromium/rhenium deposits that no appreciable embrittlement of the protective layer occurs.; USE - Used for protecting a component against corrosion and oxidation at high temperatures. ADVANTAGE - The protective layer has good high-temperature resistance to corrosion and oxidation, and good long-term stability. PA: (SIEI) SIEMENS AG; (STAM/) STAMM W; IN: STAMM W; **EP1306454**-A1 02.05.2003; US6924046-B2 02.08.2005; JP2003201533-A 18.07.2003; US2003207151-A1 06.11.2003; US2004180233-A1 16.09.2004; EP1306454-B1 06.10.2004; DE50104022-G 11.11.2004; US2005064229-A1 24.03.2005; CO: AL; AT; BE; CH; CY; DE; DK; EP; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; JP; LI; LT; LU; LV; MC; MK; NL; PT; RO; SE; SI; TR; US; DR: AL; AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LT; LU; LV; MC; MK; NL; PT; RO; SE; SI; TR; B32B-015/00; B32B-015/01; C22C-019/00; C22C-019/03; C22C-019/05; C22C-019/07; C23C-028/00; C23C-030/00; F01D-005/28; F02C-007/00; MC: M13-M; M26-B08; M26-B08A; M26-B08C; M26-B08X; DC: M13; M14; M26; P73; Q51; Q52; DE1019026 29.04.1998; EP0125260 24.10.2001; PR: FP: 02.05.2003 UP: 05.08.2005

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(11) EP 1 306 454 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 02.05.2003 Patentblatt 2003/18

(51) Int CI.7: **C22C 19/05**, C23C 28/00, C23C 30/00, F01D 5/28

(21) Anmeldenummer: 01125260.8

(22) Anmeldetag: 24.10.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT 80333 München (DE)

(72) Erfinder: Stamm, Werner, Dr. 45481 Mülheim a.d. Ruhr (DE)

(54) Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen

(57) Bekannte Schutzschichten mit hohem Al-und/ oder Cr-Gehalt und zusätzlich verstärkt durch Re bilden Sprödphasen aus, die unter dem Einfluß von Kohlenstoff während des Einsatzes zusätzlich verspröden.

Die erfindungsgemässe Schutzschicht hat die Zusammensetzung 0.5 bis 2% Rhenium, 15 bis 21% Chrom, 9 bis 11.5% Aluminium, 0,05 bis 0,7% Yttrium

und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, 0 bis 1% Ruthenium, Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen, und zeigt kaum eine Versprödung durch Cr/Re Ausscheidungen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen, wobei das Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, bei einer hohen Temperatur mit einem Rauchgas oder dergleichen zu beaufschlagen ist.

[0002] Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Schutzschicht für ein Bauteil, das aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis besteht.

[0003] Schutzschichten für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik in großer Zahl bekannt. Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen MCrAIY bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und Yttrium, wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch ein diesem äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der seltenen Erden ersetzt sein kann, sind.

[0004] Typische Beschichtungen dieser Art sind aus den US-Patenten 4,005,989 und 4,034,142 bekannt. Aus dem letztgenannten Patent ist außerdem bekannt, daß ein zusätzlicher Anteil an Silizium die Eigenschaften von Schutzschichten des oben genannten Typs weiter verbessern kann.

[0005] Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle Zusammensetzungen für Schutzschichten des obigen Typs mit Beimischungen weiterer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Dabei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10 % Gewichtsanteil neben vielen anderen wahlweise beifügbaren Elementen erwähnt. Wegen wenig spezifizierter weiter Bereiche für mögliche Beimischungen ist jedoch keine der angegebenen Schutzschichten für besondere Bedingungen qualifiziert, wie sie beispielsweise an Laufschaufeln und Leitschaufeln von Gasturbinen mit hohen Eintrittstemperaturen, die über längere Zeiträume betrieben werden müssen, auftreten.

[0006] Schutzschichten, die Rhenium enthalten, sind auch aus dem US-Patent 5,154,885, der EP-A 0 412 397, der DE 694 01 260 T2 und der WO 91/02108 A1 bekannt. Die aus diesen Dokumenten insgesamt entnehmbare Offenbarung ist vorliegender Offenbarung in vollem Umfang zuzurechnen.

[0007] Ausführungen zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein thermisch hoch zu belastendes Bauteil einer Gasturbine sind der EP 0 253 754 91 zu entnehmen.

[0008] Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen sowohl bei stationären Gasturbinen als auch bei Flugtriebwerken hat auf dem Fachgebiet der Gasturbinen eine große Bedeutung, da die Eintrittstemperaturen wichtige Bestimmungsgrößen für die

mit Gasturbinen erzielbaren thermodynamischen Wirkungsgrade sind. Durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundwerkstoffe für thermisch hoch zu belastende Bauteile wie Leit- und Laufschaufeln, insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen, sind Eintrittstemperaturen von deutlich über 1000° C möglich. Inzwischen erlaubt der Stand der Technik Eintrittstemperaturen von 950° C und mehr bei stationaren Gasturbinen sowie 1100° C und mehr in Gasturbinen von Flugtriebwerken.

[0009] Beispiele zum Aufbau einer Turbinenschaufel mit einem einkristallinen Substrat, die seinerseits komplex aufgebaut sein kann, gehen hervor aus der WO 91/01433 Al.

[0010] Während die physikalische Belastbarkeit der inzwischen entwickelten Grundwerkstoffe für die hoch belasteten Bauteile im Hinblick auf mögliche weitere Steigerungen der Eintrittstemperaturen weitgehend unproblematisch ist, muß zur Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht unter den Angriffen, die von Rauchgasen bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000° C zu erwarten sind, muß eine Schutzschicht auch genügend gute mechanische Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, haben. Insbesondere muß die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden. Hierbei kommt typischerweise das Problem auf, daß eine Erhöhung der Anteile von Elementen wie Aluminium und Chrom, die die Beständigkeit einer Schutzschicht gegen Oxidation und Korrosion verbessern können, zu einer Verschlechterung der Duktilität der Schutzschicht führt, so daß mit einem mechanischen Versagen, insbesondere der Bildung von Rissen, bei einer in einer Gasturbine üblicherweise auftre-40 tenden mechanischen Belastung zu rechnen ist. Beispiele für die Verringerung der Duktilität der Schutzschicht durch die Elemente Chrom und Aluminium sind im Stand der Technik bekannt.

[0011] Aus der WO 01/09403 A1 ist eine Superlegierung für ein Substrat bekannt, die ebenfalls Rhenium enthält. Es wird dort beschrieben, dass die von Rhenium gebildeten intermetallischen Phasen die Langzeitstabilität der Superlegierung reduziert. Dies kann durch Zugabe von Ruthenium verringert werden.

[0012] Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Schutzschicht anzugeben, die eine gute Hochtemperaturbeständigkeit in Korrosion und Oxidation aufweist, eine gute Langzeitstabilität aufweist und die außerdem einer mechanischen Beanspruchung, die insbesondere in einer Gasturbine bei einer hohen Temperatur zu erwarten ist, besonders gut angepaßt ist.

35

25 .

[0013] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Schutzschicht in der Schicht und in dem Übergangsbereich zwischen Schutzschicht und Grundwerkstoff spröde Chrom-Rhenium-Ausscheidungen zeigt. Diese mit der Zeit und Temperatur im Einsatz sich verstärkt ausbildenden Sprödphasen führen im Betrieb zu stark ausgeprägten Längsrissen in der Schicht als auch im Interface Schicht-Grundwerkstoff mit anschließender Ablösung der Schicht. Durch die Wechselwirkung mit Kohlenstoff, der aus dem Grundwerkstoff in die Schicht hineindiffundieren kann oder während einer Wärmebehandlung im Ofen durch die Oberfläche in die Schicht hineindiffundiert, erhöht sich zusätzlich die Sprödigkeit der Cr-Re-Ausscheidungen. Durch eine Oxidation der Chrom-Rhenium-Phasen wird die Triebkraft zur Rißbildung noch verstärkt.

[0014] Zur Lösung dieser Aufgabe wird eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur angegeben, welche im wesentlichen aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent):

0.5 bis 2 % Rhenium
15 bis 21 % Chrom
9 bis 11.5% Aluminium
0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Dabei wird die vorteilhafte Wirkung des Elementes Rhenium ausgenutzt unter Verhinderung der Sprödphasenbildung.

[0015] Festzustellen ist, dass die Anteile der einzelnen Elemente besonders abgestimmt sind im Hinblick auf ihre Wirkungen, die von dem Element Rhenium ausgehen. Wenn die Anteile so bemessen sind, dass sich keine Chrom-Rhenium-Ausscheidungen bilden, entstehen vorteilhafterweise keine Sprödphasen während des Einsatzes des Schutzschicht, so dass das Laufzeitverhalten verbessert und verlängert ist. Dies geschieht nicht nur durch eine Absenkung des Chromgehalts, sondern unter Berücksichtigung des Einflusses von Aluminium auf die Phasenbildung auch in der Reduzierung des Gehalts an Aluminium.

[0016] Die Schutzschicht weist bei guter Korrosionsbeständigkeit eine besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation auf und zeichnet sich auch durch besonders gute Duktilitätseigenschaften aus, so dass sie besonders qualifiziert ist für die Anwendung in einer Gasturbine bei einer weiteren Steigerung der Eintrittstemperatur. Während des Betriebs kommt es kaum zu einer Versprödung, da die Schicht kaum Chrom-Rhenium-Ausscheidungen aufweist, die im Laufe des Einsatzes verspröden. Die Superlegierung weist keine oder maximal 6vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen auf.

[0017] Günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf etwa 1,5%, den Chromgehalt auf etwa 17%, den Aluminiumgehalt auf etwa 10% und den Yttrium-Gehalt auf etwa 0,3% festzulegen. Gewisse Schwankungen ergeben sich aufgrund grossindustrieller Herstellung.

[0018] Die Erfindung betrifft auch ein Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, das zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen einer Schutzschicht der vorbeschriebenen Art aufweist.

[0019] Die beschriebene Schutzschicht wirkt auch als Haftvermittlerschicht zu einer Superlegierung.

Auf diese Schicht können weitere Schichten, insbesondere keramische Wärmedämmschichten aufgebracht werden.

[0020] Bei diesem Bauteil ist die Schutzschicht vorteilhafterweise aufgetragen auf ein Substrat aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis. Als Substrat kommt insbesondere folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

0,03 bis 0,05% Kohlenstoff 18 bis 19% Chrom 12 bis 15% Kobalt 3 bis 6% Molybdān 1 bis 1,5% Wolfram 2 bis 2,5% Aluminium 3 bis 5% Titan

30 wahlweise geringe Anteile von Tantal, Niob, Bor und/ oder Zirkon, Rest Nickel

[0021] Solche Werkstoffe sind als Schmiedelegierungen unter den Bezeichnungen Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

5 [0022] Alternativ kommt für das Substrat des Bauteils folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

0,1 bis 0,15 % Kohlenstoff

18 bis 22 % Chrom

18 bis 19 % Kobalt

0 bis 2 % Wolfram

0 bis 4 % Molybdän

0 bis 1,5 % Tontal

0 bis 1 % Niob

1 bis 3 % Aluminium

2 bis 4 % Titan

0 bis 0,75 % Hafnium

 wahlweise geringe Anteile von Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel.

[0023] Zusammensetzungen dieser Art sind als Gußlegierungen unter den Bezeichnungen GTD222, IN939, IN6203 und Udimet 500 bekannt.

[0024] Eine weitere Alternative für das Substrat des Bauteils ist folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent):

5

10

20

25

30

0,07 bis 0,1% Kohlenstoff 12 bis 16% Chrom 8 bis 10% Kobalt 1,5 bis 2% Molybdän 2,5 bis 4% Wolfram 1,5 bis 5% Tantal 0 bis 1% Niob 3 bis 4% Aluminium 3,5 bis 5% Titan 0 bis 0,1% Zirkon 0 bis 1% Hafnium

wahlweise ein geringer Anteil von Bor Rest Nickel [0025] Zusammensetzungen dieser Art sind als Gußlegierungen PWA1483SX, IN738LC, GTD111, IN792CC und IN792DS bekannt; als besonders bevorzugt wird der Werkstoff IN738LC angesehen.

[0026] Als weitere Alternative für das Substrat des Bauteils wird folgende Zusammensetzung angesehen (Angaben in Gewichtsprozent):

etwa 0,25 % Kohlenstoff 24 bis 30 % Chrom 10 bis 11 % Nickel 7 bis 8 % Wolfram 0 bis 4 % Tantal 0 bis 0,3 % Aluminium 0 bis 0,3 % Titan 0 bis 0,6 % Zirkon

wahlweise ein geringer Anteil von Bor Rest Kobalt.

[0027] Solche Zusammensetzungen sind bekannt als Gußlegierungen unter den Bezeichnungen FSX414, X45, ECY768 und MAR-M-509.

[0028] Die Dicke der Schutzschicht auf dem Bauteil wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 100 μm und 300 μm bemessen.

[0029] Die Schutzschicht eignet sich besonders zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation, während das Bauteil bei einer Materialtemperatur um etwa 950° C, bei Flugturbinen auch um etwa 1100° C, mit einem Rauchgas beaufschlagt wird.

[0030] Die Schutzschicht gemäß der Erfindung ist damit besonders qualifiziert zum Schutz eines Bauteils einer Gasturbine, insbesondere einer Leitschaufel, Laufschaufel oder anderen Komponente, die mit heißem Gas vor oder in der Turbine der Gasturbine beaufschlagt wird.

Patentansprüche

 Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen, die im wesentlichen aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist (Angaben in Gewichtsprozent): 0.5 bis 2 % Rhenium
15 bis 21 % Chrom
9 bis 11.5% Aluminium
0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein
āquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend
Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,
0 bis 1 % Ruthenium

Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Schutzschicht nach Anspruch 1, enthaltend

> 1,5 % Rhenium 17 % Chrom 10 % Aluminium 0,3% Yttrium und/oder ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

wobei die aufgeführten Gehalte in einer bei industrieller Fertigung üblichen Weise schwanken können.

 Schutzschicht nach Anspruch 1, die so wenig Chrom-Rhenium-Ausscheidungen enthält, dass es nicht zu einer nennenswerten Versprödung der Schutzschicht kommt.

4

50



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 12 5260

	EINSCHLÄGIGE		D-4-144	VI ACCICIVATION DET
Kategorie	Kennzelchnung des Dokur der maßgeblich	nents mit Angabe, sowelt erforderlich en Telle	, Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
Α ·	EP 0 412 397 A (SIE 13. Februar 1991 (I * Anspruch 1 *	1-3	C22C19/05 C23C28/00 C23C30/00 F01D5/28	
A	WO 01 72455 A (SULZ 4. Oktober 2001 (20 * Seite 2, Zeile 8	1-3	, 0.223, 23	
A	WO 99 55527 A (SIEM (DE)) 4. November 1 * Ansprüche 4,5 *	1-3		
A .	of MCrAlY Coatings Rhenium."	(1 DEC. 1994) 68/69 72,	1-3	
Dervo	QUADAKKERS, W.J. (F JULICH) ET AL: "Lo on a Re-containing SURFACE AND COATING 1997) 94-95, (1-3), PHOTOMICROGRAPHS, G SWITZERLAND CONFERE CONFERENCE ON METAL THIN FILMS, SAN DIE 21-25 APR. 1997 ISS XP002191474 * Seite 44, Spalte Spalte 2, Absatz 1	AL .	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7) C22C C23C C23F F01D	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	MÜNCHEN	27. Februar 200)2 Ro1	le, S
X : von Y : von and A : tech	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate indigischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung	tet E: âlteres Paten nach dem Anu mit einer D: In der Anmek gorie L: aus anderen (zugrunde liegende Idokument, das jedo neldedatum veröfter lung angeführtes Do Gründen angeführtes	Theorien oder Grundsätze ch erst am oder tilicht worden ist kument



Europäisches Patentamt EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 12 5260

	EINSCHLÄGIGE DOKUM			
ategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit An der maßgeblichen Teile	gabe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	ANTON, R. (SIEMENS) ET AL: of advanced MCrAly coating and interdiffusion." MATERIALS SCIENCE FORUM (2 (PART 2), 719-726, GRAPHS, TECH PUBLICATIONS LTD. TR AEDERMANNSDORF, 4711, SWIT CONFERENCE: 5TH INTERNATION HIGH TEMPERATURE CORROSION OF MATERI, XP002191475 * Seite 726, Absatz 1 *	s by exidation 001) 369-372, 7 REF. TRANS ANS TECH HOUSE, ZERLAND NAL SYMPOSIUM ON AND PROTECTION	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
	vorliegende Recherchenbericht wurde für all	Abschlußdatum der Recherche	- 	Prüfer
-	MÜNCHEN	27. Februar 200	2 Ro	lle, S
A:	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE ron besonderer Bedeutung allein betrachtet ron besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer inderen Veröftentlichung derselben Kategorie echnologischer Hintergrund indexichtifiliche Offenbarung wischenfilieratur	T : der Erfindung: E : älteres Patent nach dem Ann D : in der Anmeld L : aus anderen G	zugrunde liegend dokument, das je neldedatum veröf ung angeführtes Gründen angeführ	e Theorien oder Grundsätze doch erst am oder fentlicht worden ist Dokument

6

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 12 5260

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-02-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0412397	A	13-02-1991	DE DE EP JP US US	3926479 59010817 0412397 3120327 5154885 5273712	D1 A1 A A	14-02-1991 30-04-1998 13-02-1991 22-05-1991 13-10-1992 28-12-1993
WO 0172455	Α	04-10-2001	US US WO	5268238 6346134 0172455	B1	07-12-1993
WO 9955527	A .	04-11-1999	WO DE EP	9955527 59900691 1082216	A2 D1	04-11-1999 21-02-2002 14-03-2001

EPO FORM PO481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)